

AN 1980-28547C [16] WPIDS

TI Di:urea grease compsn. - with good high temp. stability and high shear rate

DC E19; H07

PA (NIOC-C) NIPPON OIL KK

CYC 1

PI JP 55011156 B 19800322 (198016)* JA

JP 49071357 A 19740710 (198016) JA

ADT JP 55011156 B JP 1972-113450 19721114

IC IC C10M005-20; C10M007-30

IPCR C10M0115-00 [I,C]; C10M0115-08 [I,A]; C10N0030-08 [N,A]; C10N0050-10 [N,A]

AB JP 80011156 B UPAB: 20050418

Grease compsn. comprises 2-25 wt.% gelling agent consisting of ≥ 1 di-urea cpd. of formula $R_2-NHCONHR_1-NHCONHR_3$ (I) in which $0.2 \leq A/A+B \leq 0.9$ (where A is no. cyclohexyl gps., and B is no. alkyl gps.

In (I), R_1 is 6-15C hydrocarbyl; and R_2 and R_3 are each cyclohexyl (deriv.) or 8-20C alkyl.

Compsn. has good high temp. stability and high shear rate.

MC CPI: E10-A13B; H07-C



① 日本国特許庁
公開特許公報

2000円 特 許 願

昭和 47 年 11 月 14 日

特許庁長官 三宅幸夫殿

1. 発明の名称 ジウレア グリーンス組成物

1. 発明者

カワセシカバクゴスダヤウ
川崎市中原区小杉町2の228
サカ イ ハズ オ
井 井 和 男
(ほか2名)

1. 特許出願人

ヒトフ ミシマシ
東京都港区西新橋1丁目3番12号
ニッポン セキヤ
日本石油株式会社
代表者 瀧口 丈夫

1. 代理人

弁理士 黒川 美雄
東京港区芝区芝五丁目八番地 虎ノ門実業会館
電話東京(591)1518・7766

1. 添附書類の目録

| | | |
|-----------|---|---|
| (1) 明 細 書 | 1 | 通 |
| (2) 図 面 | 2 | 通 |
| (3) 要 領 | 1 | 通 |
| (4) 願 状 | 1 | 通 |

(追つて補正する)

①特開昭 49-71357

④公開日 昭49.(1974)7.10

②特願昭 47-113450

②出願日 昭47.(1972)11.14

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6865 46

54 B101

6794 46

18 E22

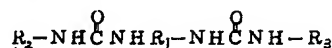
明 細 書

1. 発明の名称

ジウレアグリーンス組成物

2. 特許請求の範囲

一般式



式中 R₁は炭素数6～15の2価の芳香族系炭化水素基であり、R₂、R₃はシクロヘキシル基または炭素数7～12のシクロヘキシル誘導体基、あるいは炭素数8～20のアルキル基のいずれかを示す。

を有するジウレア化合物の少なくとも1種からなるゲル化剤において、該ゲル化剤中のシクロヘキシル基またはその誘導体基の含有率〔{(シクロヘキシル基またはその誘導体基の数)/(シクロヘキシル基またはその誘導体基の数+アルキル基の数)}×100〕が20～90%である該

ゲル化剤を潤滑基油に対して2～25wt%含有することを特徴とするグリーンス組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はジウレアグリーンス組成物に関する。特に本発明の組成物は高温長時間使用後もその調度変化は著しく小さく広領域の剪断速度下において機械安定性にすぐれておりさらに高温における油分離が少ない。さらに重要なことはゲル化剤としてのジウレア化合物の添加量が従来のジウレア系化合物と比較して少量で済むことである。現在グリーンのゲル化剤の主流は金属石けん系のもので占められているが、万能グリーンスといわれているリチウム石けん系のものにしても滴点が200℃程度であり150℃以上での高温領域では使用に耐えない。そこで高温長寿命用グリーンスゲル化剤として各種のソープレスタイプ、ナトリウムアセテート、ベントン、または有機化合物ゲル化剤としてインダヌレン、各種クレア系のも等が考えられているが、その個々についてみていくと各々欠点がある。例えばカルシウムソープ

ツタスタイプのもは経時硬化性が大きい欠点がある。ナトリウムテレフタレートは一般に離解、油分離が大きくゲル化剤分子内に金属原子を含むので酸化劣化が促進されたりする。ベントンについては高温長時間での潤滑性に欠点があり、インダンスレンは色相が悪く価格が高い。一方、ウレア系のグリースは末端基を各変えたジウレアグリース、テトラウレアグリース等が考案されており前述のグリースと比較しかなり好ましい点をもっている。しかしテトラウレアグリースの場合は長時間高温に曝されるとグリースの稠度がかなり硬くなる現象が見られ、またグリースに与えられる剪断速度の違いによりグリースが硬化したり軟化したりして実用上弊害を引き起こすことがある。また既存のジウレアグリースについては末端基がアルキル基のみであるものは滴点が低く高温において油分離が大きくなるので高温での長期使用に耐えない。また末端基が芳香族系炭化水素基のみのもは滴点は高くなるが高温における油分離にまだ不満足な点があり、さらにゲル化剤として

のゲル化能の点でアルキル基を用いたものと同程度かそれ以下である。また芳香族系炭化水素基を末端に含むジウレアは原料に使用される芳香族系アミンの生理的有毒性を含め、製造上問題がある。

本発明者は上記ウレア系グリースの欠点を克服すべく研究した結果、ジウレア系化合物がグリースのゲル化剤としてきわめて望ましい性質を有しているが、ジウレア系化合物の末端基がきわめて重要な役割をしていることを見出した。すなわち炭素数6~12のシクロヘキシル基またはその誘導体と炭素数8~20のアルキル基がジウレア化合物の両端のいずれかに存在し、かつこの両者においてシクロヘキシル基またはその誘導体が20~90モル%含むジウレア化合物がグリースのゲル化剤としてきわめてすぐれた特性を有することを見出した。すなわち本発明によるジウレアグリースは高温長時間使用後もその稠度変化は著るしく小さく、広領域の剪断速度下において機械安定性にもすぐれておりかつ滴点も270℃以上と高く高温における油分

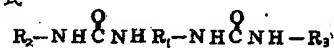
離も著るしく少ないので高温での長期使用が可能である。また毒性についても芳香族系アミンを使用する場合と比較して心配ないので製造の際、作業性を阻害することはない。また驚くべきことに、本発明のジウレアグリースと既存のジウレアグリースと比較した場合、そのゲル化能の点で非常にすぐれており、既存のジウレアグリースに使用されるゲル化剤の75~45%程度のゲル化剤含有量で同程度の稠度とすることができ、特に注目すべきことは末端基がシクロヘキシル基またはアルキル基単独の場合と比較して本発明においてはゲル化剤の含有量は約半分で同程度の稠度となるばかりではなく、グリースとしての性能がきわめてすぐれたものとなる。このこと経済性を考慮したとき、その優位性は疑いもない事実である。このことに関しては実施例においてさらに詳しく説明する。

本発明によるグリースは、石油、合成油を問わず各種の潤滑油を基油に用いることが可能である。用途にもよるが一般的には石油系潤滑油を基油に用いた方が経済的に有利である。基油

の粘度範囲は通常使用されている潤滑油の粘度範囲であるならば全て使用可能である。その中で望ましい基油の粘度範囲は 100°F で6~1000cstのものが最適に使用できる。

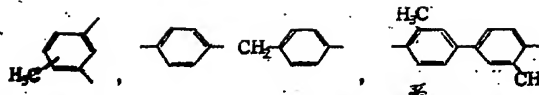
本発明のジウレアグリース組成物は、

一般式



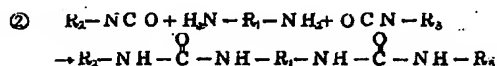
式中 R_1 は炭素数6~15の2価の芳香族系炭化水素基であり、 R_2 、 R_3 はシクロヘキシル基または炭素数7~12のシクロヘキシル基の誘導体^{誘導体}のいずれか^{誘導体}を示す。^{あるいは炭素数8~20のアルキル基}

を有するジウレア化合物の少なくとも1種からなるゲル化剤において、該ゲル化剤中のシクロヘキシル基またはその誘導体基の含有率 $\{(\text{シクロヘキシル基またはその誘導体基の数})/(\text{シクロヘキシル基またはその誘導体基の数} + \text{アルキル基の数})\} \times 100$ が20~90%である該ゲル化剤を潤滑基油に対して2~25wt%含有することを特徴とするグリース組成物である。ここにおいて炭素数6~15の2価の芳香族系炭化水素基とは、



などが特に望ましいが、2価の芳香族炭化水素であるならば熱安定性、酸化安定性などすぐれた性質が発揮される。

炭素数6～12のシクロヘキシル基またはその誘導体とはシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、1-メチル-3-プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アミルシクロヘキシル基、アミル-メチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基であり、特に好ましいものはシクロヘキシル基またはメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基である。また炭素数8～20のアルキル基とは、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、オクタデシニル基、ノナデシル基、エイコデシル基などで表



どちらの化学反応式にしたがってもジウレア化合物を製造することができるが、この明細書では①の反応式に従ってジウレア化合物の製造法を説明する。

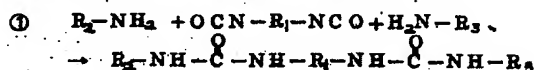
シクロヘキシルアミン(またはその誘導体基)を20～90%の範囲の設定された割合でアルキルアミンと混合し、さらにジイソシアナートを加えて反応させる。この際揮発性の溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ナフサ、ジイソブチルエーテル、四塩化炭素、石油エーテル、等を使用できる。またさらに適当な溶媒として潤滑基油を使用することができる。この際の反応温度は10～200℃で反応させることができる。このようにして反応させる際に均一なジウレアグリースを生成するように十分混合しなければならない。このようにして製造したジウレア化合物は揮発性溶媒を使用した場合は溶媒を除き、潤滑基油を適量加えてグリースとする。また溶媒として潤滑基油を使用した場

特開 昭49- 71357 (3)

わせられる直鎖構造または側鎖構造を有するものであり、特に好ましいものはヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、オクタデシニル基、ノナデシル基である。また炭素数20以上でも本発明の目的に十分使用できるが原料の面で経済的に不利となる。

本発明において特に重要なことはジウレア化合物の末端基のモル%である。すなわちシクロヘキシル基またはその誘導体とアルキル基がジウレア末端のいずれかに存在し、かつシクロヘキシル基またはその誘導体の含有率が20～90%であり好ましくは45～75%である。この含有率が20%以下であると滴点が著しく低下するとともにゲル化状態が劣化し、また90%以上であるとゲル化剤の必要量が増加し経済的に不利である。

本発明のジウレアグリースは一般にイソシアナートと一級アミンとの反応生成物である。一般には次の化学反応式で表わされる。



合にはそのままグリースとして使用に供してもよい。このようにして製造したグリース組成物はその性質をそこねることなしに、さらに性能を向上させる添加剤を加えることができる。例えば他のゲル化剤、極圧剤、酸化抑制剤、油性剤、防錆剤、防蝕剤、粘度指数向上剤などを加えてさらにグリースの性能を向上させることができる。このようにして製造したジウレア化合物の含量は2～25wt%が適当である。ジウレア化合物が2wt%以下であるとグリース組成物としてのゲル化剤としての効果がなく、25wt%以上であるとゲル化剤として経済的な添加効果が期待できず、さらに多くするとグリースとして固くなりすぎて十分な潤滑効果を発揮することができない。

本発明のジウレアグリースは高い滴点酸化安定性および熱安定性のすぐれたものが得られ、また高温長時間使用後もその稠度変化は著しく小さく、広領域の剪断速度下において機械安定性にすぐれており、さらに高温において油分離が少ない。また従来のジウレアグリースと比較

して少ない添加量で同じ程度の稠度のグリースが得られその経済性においてもすぐれている。以下、実施例をあげて本発明の内容をさらに具体的に説明する。

実施例 1.

ジフェニルメタン 4. 4 ジイソシアネート 808 g を 17.4 g の鉱油 (@ 210°F, 10.3 cst) に入れ 60°C に加熱し均一に溶解させる。これにオクタデシルアミン 8.70 g とシクロヘキシルアミン 3.2 g とを混合加熱し溶解させたものを加え激しく攪拌するとすぐにゲル状物質を生じる。攪拌を続けながら 100°C にて 30 分保持し、酸化防止剤 6 g を添加しよく攪拌した後ロールミルを通すと目的のグリースを得る。生成したジウレア化合物のシクロヘキシル基/オクタデシル基の比は 50/50 であった。またゲル化剤含有量は 10 wt% である。

ASTM 稠度: UW177, 60W167, 10万W191, 滴点 275°C, 油分離 (150°C×200 hr) 0.4 %

実施例 2.

2,4-2,6-トリレンジイソシアナート 6.96 g を 100 g

の鉱油 (@ 210°F 10.3 cst) に入れ室温にて均一に溶解させる。これにシクロヘキシルアミン 1.97 g とラウリルアミン 11.10 g とをジオクチルセバケート 80 g 中に混合溶解させたものを加え激しく攪拌すると、すぐにゲル状物質を生じる。攪拌を続けながら 30 分間保持し加熱により温度を 80°C まで上昇させたのちロールミルを通すと目的のグリースを得る。生成したジウレア化合物のシクロヘキシル基/ドデシル基の比は 25/75 でゲル化剤含有量 10wt% である。

ASTM 稠度: UW198, 60W202, 10万W223 滴点 290°C, 油分離 (150°C×200 hr) 0.7 %

実施例 3.

ビトリレンジイソシアナート 1.196 g を 180 g の低分子量ポリブテン (@ 210°F 23.5 cst) に入れ 70°C にて均一に溶解させる。これにシクロヘキシルアミン 7.0 g とオクチルアミン 1.04 g とを混合均一にしたものを加え激しく攪拌するとすぐにゲル状物質を生じる。30 分間攪拌を続けながら 120°C まで昇温後ロールミルを通

すと目的のグリースを得る。生成したジウレア化合物のシクロヘキシル基/オクチル基の比は 90/10 でゲル化剤含有量 10wt% である。

ASTM 稠度: UW252, 60W254, 10万W271

滴点 292°C, 油分離 (150°C×200 hr) 2.6 %

実施例 4.

実施例 1 と同様の方法でジウレア化合物を製造する。ジイソシアナート化合物として 2,4-2,6-トリレンジイソシアナートを使用し、アミン化合物の組合わせを次のようにした。

- ① ヘキシルシクロヘキシルアミン: オクチルアミン
- ② ブチルシクロヘキシルアミン: ラウリルアミン
- ③ ジメチルシクロヘキシルアミン: オクタデシルアミン
- ④ メチルシクロヘキシルアミン: オレイルアミン

これらの組合わせはいずれもモル比で 50:50 の比率であり、製造したジウレア化合物 (ゲル化剤) の添加量を 6 wt% としてグリースを調製した。

比較のために市販のウレ系グリース A、B を示しておく。

表 1.

| ゲル化剤 | 含有量 | ASTM 稠度 | | | 滴点 °C | 油分離 150°C×200 hr |
|-----------|---------|---------|-----|------|----------|---------------------|
| | | UW | 60W | 10万W | | |
| 1 | 6wt% | 291 | 298 | 325 | 289 | 3.1 |
| 2 | 6wt% | 271 | 272 | 301 | 296 | 2.6 |
| 3 | 6wt% | 268 | 269 | 290 | 286 | 2.2 |
| 4 | 6wt% | 263 | 265 | 289 | 287 | 1.8 |
| 市販ウレ系グリース | 約 10wt% | 326 | 315 | 199 | 249 | 10.7 |
| 市販ウレ系グリース | 約 15wt% | 379 | 382 | 423 | 276 | 5.8 |

実施例 1, 2, 3, 4. から明らかなように本発明によるグリースはゲル化剤含有量が既存のものに比べ非常に少なくても、その増稠効果は大きくかつグリースとしての性能の点でもすぐれている。実施例 1 におけるものを 6 % のゲル化剤含有量で鉱油を基油として試製すると ASTM 稠度 (60 W) 263 のものを得るがこのものは曾田式寿命試験 150°C×6000 rpm において酸化防止剤無添加で 3000 H_v 以上の寿命である。

実施例 5.

実施例1と同様の方法でジウレア化合物を製造する。ジイソシアナート化合物としてジフェニルメタン4, 4'ジイソシアナートを使い、またアミン化合物として①シクロヘキシルアミンと②オクタデシルアミン、ラウリルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミンから選ばれるアルキルアミンを組合わせた。このようにして調製したゲル化剤を10wt%と添加してグリースとした。①と②のアミンのモル比を変化させたときの60W稠度と滴点の結果を示す、図1は横軸にシクロヘキシル基のモル%をとり縦軸に60W稠度を示す。図2は横軸にシクロヘキシルアミンの含有率をとり縦軸に滴点を示す。図1から明らかな如くシクロヘキシル基の含有率が50付近で60W稠度が最底を示しておりゲル化能が最大である。また20%以下および90%以上になると、どのアミンとの組合わせにおいても60W稠度が急激に増大してゲル化能が劣る。また図2から明らかな如くシクロヘキシル基の含有率が20%以下になると滴点の傾斜が大きくなり滴点が低くなる。したがってどの組合わ

せのアミンにおいてもシクロヘキシル基が20%含まれていることが必要である。

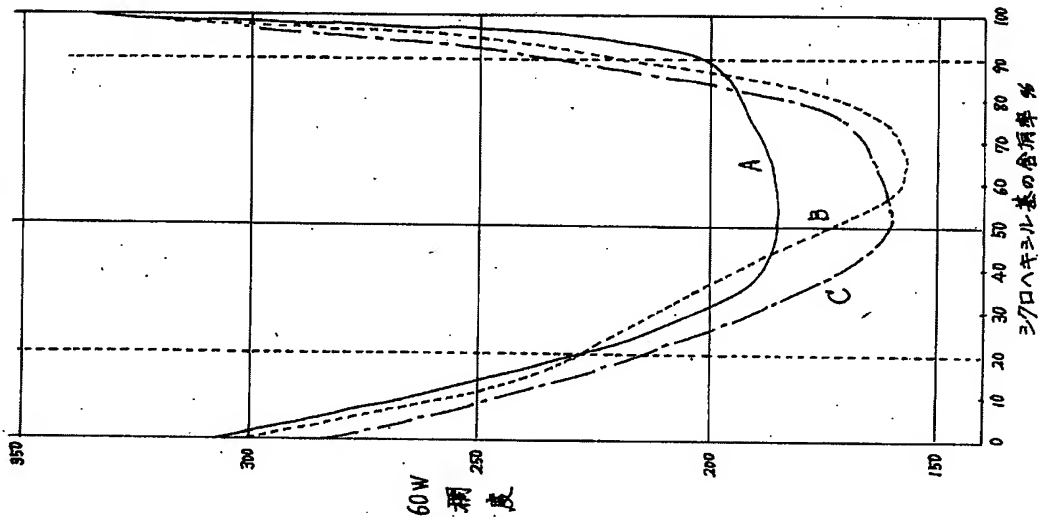
4. 図面の簡単な説明

図1はジウレア化合物からなるゲル化剤におけるシクロヘキシル基の含有率と60W稠度の関係を示す。図2はジウレア化合物からなるゲル化剤におけるシクロヘキシル基の含有率と滴点の関係を示す。

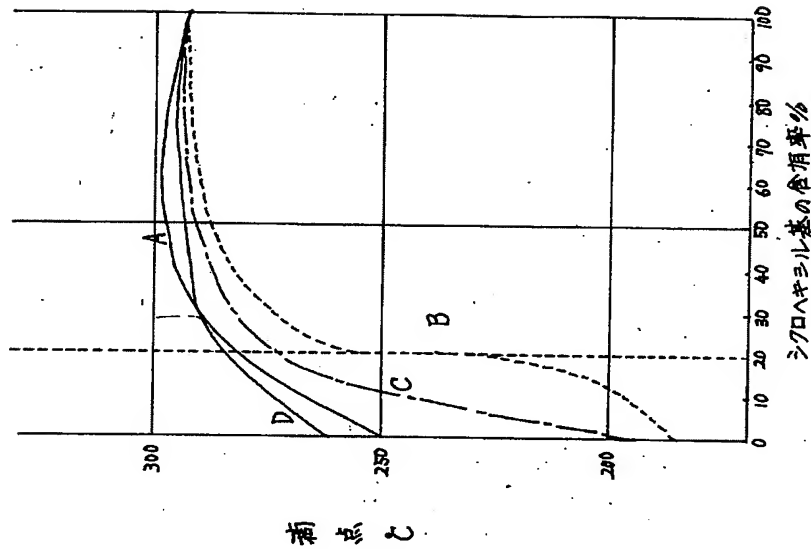
特許出願人 日本石油株式会社

代理人 黒川 美雄

第1図
アルキル基
(A ラウリル基
B オクタデシル基
C オレイル基)



第2図
アルキル基
A シクロリル基
B オクタデシル基
C オレイル基
D オクタデシル基



1. 前記以外の発明者

(1) 横濱市中央区本牧大里町155072
木下 広 嗣

(2) 東京都練馬区関町40748013
外高 橋 俊 明

手続補正書

昭和47年 2 月 11 日

特許庁 官 殿

1. 事件の表示 47-113450

2. の名称 シンクロヘキシル基の含有率

3. 補正をする物件名

4. 補正をする者
事件との関係 発明者

5. 代理人 3375 弁理士 黒川 美雄

東京港区芝虎ノ門6 虎ノ門実業会館
電話 (591) 1516・7766

6. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

7. 補正により増加する発明の数

8. 補正の内容

(1) 請求項 1 項

(2) 請求項 2 項のシクロヘキシル基

特許庁
47.12.12

明細書を次のように補正する。

- (1) 明細書第1頁7行目から11行目までを次のように大きな括弧でかこむ。

式中 R1 は炭素数 6～15 の 2 価の芳香族系炭化水素基であり、R2、R3 はシクロヘキシル基または炭素数 7～12 のシクロヘキシル誘導体基、あるいは炭素数 8～20 のアルキル基のいずれかを示す。

- (2) 明細書第6頁8行目から11行目までを次のように大きな括弧でかこむ。

式中 R1 は炭素数 6～15 の 2 価の芳香族系炭化水素基であり、R2、R3 はシクロヘキシル基または炭素数 7～12 のシクロヘキシル誘導体基あるいは炭素数 8～20 のアルキル基のいずれかを示す。

- (3) 明細書第11頁7行目に「・・・17.4g・・・」とあるを「・・・174g・・・」に訂正する。
- (4) 明細書第13頁下から2行目に「・・・のウレ系・・・」とあるを「・・・のウレア系・・・」と訂正する。

特開 昭49- 71357 (7)

- (5) 明細書第15頁8行目に「・・・10wt%と添加・・・」とあるを「・・・10wt%添加・・・」と訂正する。

- (6) 明細書第15頁11頁に「・・・モル%・・・」とあるを「・・・含有率・・・」と訂正する。